

02.09.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月10日

RECEIVED
21 OCT 2004
WIPO PCT

出願番号
Application Number: 特願2003-318010

[ST. 10/C]: [JP2003-318010]

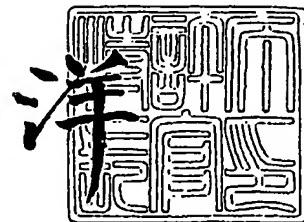
出願人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2036450068
【提出日】 平成15年 9月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 27/088
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 七井 譲成
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 脇田 尚英
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

基板上に形成された薄膜トランジスタであって、前記薄膜トランジスタの半導体層が、少なくともナノチューブ（N T）と有機半導体とを複合して形成した複合系半導体層を有し、前記複合系半導体層は、前記ナノチューブ間を相互に結合する結合部を設けて連結させたナノチューブを少なくとも含むように構成した薄膜トランジスタ。

【請求項2】

前記ナノチューブ間の前記結合部は、化学結合をしている部分であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項3】

前記複合系半導体層は、少なくとも前記結合部の周囲を前記有機半導体の材料で被覆し複合した複合系半導体層であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の薄膜トランジスタ。

【請求項4】

前記ナノチューブは、カーボンナノチューブ（C N T）であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の薄膜トランジスタ。

【請求項5】

前記有機半導体の材料は、高分子系有機半導体材料であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の薄膜トランジスタ。

【請求項6】

基板上に形成された薄膜トランジスタの製造方法であって、前記薄膜トランジスタの半導体層を形成する工程が、有機半導体の材料と、少なくともあらかじめ相互に結合して連結したナノチューブの材料とを複合して作製した複合系半導体材料を用意する第1の工程と、前記複合系半導体材料を使用して複合系半導体層を形成する第2の工程とを含むことを特徴とする薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項7】

基板上に形成された薄膜トランジスタの製造方法であって、前記薄膜トランジスタの半導体層を形成する工程が、有機半導体の材料の溶液中に、少なくともあらかじめ相互に結合して連結したナノチューブを浸漬した複合系半導体材料の溶液を用意する第1の工程と、前記複合系半導体材料の溶液を濃縮し析出する第2の工程とを含むことを特徴とする薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項8】

前記ナノチューブ間の結合方法は、化学結合によることを特徴とする請求項6または7のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項9】

前記第1の工程は、前記有機半導体の材料で少なくとも前記ナノチューブの結合した部分の周囲を被覆する工程を含むことを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項10】

前記ナノチューブは、カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項11】

前記有機半導体の材料は、高分子系有機半導体材料であることを特徴とする請求項6～10のいずれかに記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項12】

請求項1～5のいずれかに記載の薄膜トランジスタを使用した半導体回路装置を有する電子機器。

【書類名】明細書

【発明の名称】薄膜トランジスタおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜電界効果トランジスタ（TFT）に関して、特に、有機半導体とナノチューブとを複合して形成した複合系半導体層を使用したTFTに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、フラットパネルディスプレイ分野で使用されている薄膜電界効果トランジスタあるいは薄膜トランジスタは、一方の面に分離したソース電極とドレーン電極を、他方の面にチャネルに対してほぼ中央の位置に占めるゲート電極によってチャネルが定義される半導体層を伴って構成されている。現在実用化されているTFTデバイスは、アモルファスシリコン（a-Si:H）や低温ポリシリコンを半導体とし、酸化シリコンや窒化シリコンをゲート絶縁層として使用する。これらのデバイスをベースにしたアクティブマトリックス型液晶ディスプレイ（AMLCD）を作製するためには、高温の製造プロセスが多く必要である。

【0003】

一方で、フラットパネルディスプレイの技術発展の中、基板の軽量化、機械的柔軟性、耐衝撃性あるいは省資源に対する要求も出てきている。しかし、AMLCD用の基板として、これらに有用なプラスチック板や樹脂フィルムを、150～250℃を越える処理温度における製造工程で使用することは困難である。

【0004】

近年、半導体の性質を示す有機材料ベースからなる有機半導体を利用する有機半導体薄膜トランジスタ（有機TFT）も研究されている。有機材料を用いることで、シリコンを用いたプロセスで必要とされる高コストの設備を準備することなく、室温かそれに近い低温でのプロセスで薄膜デバイスを作製することが可能となる。また、機械的フレキシビリティがあり、しなやかな性質を有するプラスチック板や樹脂フィルムなどを基板として使用すれば、シートライクな、あるいはペーパーライクなディスプレイや携帯機器などを実現できる可能性がある。

【0005】

さらに、有機半導体薄膜トランジスタとして、ペンタセンなどの低分子系有機半導体を用いた場合、単結晶または多結晶からなる有機半導体層を用いているが、シリコン系半導体層に比べてチャネルのキャリア移動度が小さく、約 $0.1 \sim 1 \text{ cm}^2 / \text{V s}$ の値しか得られない。また、結晶粒界が増えたり結晶性が低下するとキャリア移動度はさらに小さくなり、薄膜トランジスタとして使用できなくなる（例えば、非特許文献1参照）。

【0006】

これに対して最近、炭素から作製された導電性が非常に良好で強靭な性質を有するナノ構造からなるカーボンナノチューブ（CNT）を半導体層に用いたナノチューブ（NT）型の薄膜トランジスタが報告されている。そのナノチューブ型の薄膜トランジスタは、チャネルのキャリア移動度が大きく、約 $1000 \sim 1500 \text{ cm}^2 / \text{V s}$ 程度の値を得ている（例えば、非特許文献2参照）。また、非特許文献2に示されるような高い値のキャリア移動度を有すると考えられる半導体系カーボンナノチューブを、半導体層として用いた薄膜トランジスタの構成と製造方法が報告されている（例えば、非特許文献3参照）。

【0007】

図6は、従来例のカーボンナノチューブを使用した薄膜トランジスタの構成を示す概念図である。非特許文献3によれば、図6に示すように、薄膜トランジスタ60は、ゲート電極を兼ねる p^+ シリコン基板61上の熱酸化シリコンからなる厚さ150nmのゲート絶縁層62上に、直径1.4nmの半導体系カーボンナノチューブを適度の分散密度で分散配置し、厚さ1.4nmの半導体層63を形成している。そして、半導体層63の上に、チタン（Ti）あるいはコバルト（Co）金属が蒸着されてソース電極64、ドレーン

電極65が両側に形成され、カーボンナノチューブとのコンタクト部66、67がチタンカーバイトあるいはコバルトとなる。このようにして、薄膜トランジスタ60は、電極との接合抵抗が小さく、トランスクンダクタンスが良好な特性を有するナノチューブ型のトランジスタとなっている。

【0008】

しかし、上記従来の技術により形成された、半導体層がカーボンナノチューブのみで形成された薄膜トランジスタでは、チャネルのキャリア移動度が大きいが、1素子あたりのカーボンナノチューブの本数が1本から数本と少ないので、素子のオン電流は小さい。また、半導体層としてのカーボンナノチューブ自体はゲート絶縁層上に積載されているだけなので、その剥離強度は弱く製造しがたいものとなる。非特許文献3の従来の技術によって、直径1.4nmの半導体系カーボンナノチューブを適度の分散密度で分散配置し、1.4nm厚さの半導体層を形成するナノチューブ型の薄膜トランジスタにおいて、ナノチューブの数を増やし、また、ソースードレイン電極間距離をナノチューブ長に合わせたパターン上にナノ構造の多数本のナノチューブを並列配列させることは困難なプロセスである。一方、微細構造を設けずにソースードレイン電極間距離を長くし、複数のナノチューブを経由した素子を作製しても、電気的な接合点を増やして製作することは困難である。さらに、薄膜トランジスタの特性のバラツキが大きくなるという問題がある。

【0009】

特性が高く特性のバラツキが少ない製造しやすい半導体層からなる薄膜トランジスタの実現と、これを利用したペーパライクディスプレイや電子機器などが望まれている。

【非特許文献1】C. D. Dimitrakopoulos、他1名、IBM J. RES. & DEV. VOL. 45 NO. 1 JANUARY 2001、pp. 11-27、"Organic thin-film transistors : A review of recent advances"

【非特許文献2】Sami Rosenblatt、他5名、Nano Lett. 2, pp. 869-872 (2002)、"High Performance Electrolyte Gated Carbon Nanotube Transistors"

【非特許文献3】Phaedon Avouris、Chem. phys. 281, pp. 429-445 (2002)、"Carbon nanotube electronics"

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上述のように、非特許文献1において、低分子系有機半導体を用いた薄膜トランジスタは、単結晶または多結晶からなる有機半導体層を用いたことにより、シリコン系半導体層に比べてキャリア移動度が小さく、トランジスタ特性が低いという問題があった。また、上記有機半導体層において、結晶粒界が増えたり結晶性が低下するとキャリア移動度はさらに小さくなり、薄膜トランジスタとして使用できなくなるという信頼性の問題があった。

【0011】

また、非特許文献3において、薄膜トランジスタは、その半導体層として、キャリア移動度が大きい半導体系カーボンナノチューブを分散することにより形成している。しかし、上記薄膜トランジスタの製造において、ナノチューブの数を増加させて配置したり、さらに形状が微細なTFT構造において、ナノ構造の多数本のナノチューブを並列配列させて固定することは困難である。また、散布や溶液蒸発の方法によってナノチューブを配置する場合には、ナノチューブの配置数が少なくなつてナノチューブ間の接合点の密度が低下し、オン電流が小さい薄膜トランジスタとなるという問題があった。

【0012】

本発明は、このような問題に鑑みなされたもので、有機半導体系とナノチューブ系の薄

膜トランジスタの性質を補うため、半導体層をあらかじめ、ナノチューブ間を相互に結合させたナノチューブと有機半導体とを複合して形成した複合系半導体層とすることにより、ナノチューブの配置数を増加させ、その接合点密度を高くし、特性が高く特性バラツキが少ないと、製造しやすい薄膜トランジスタとその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、前記課題を解決するために、以下の手段を採用した。

【0014】

すなわち、本発明の薄膜トランジスタ（TFT）は、基板上に形成された薄膜トランジスタであって、薄膜トランジスタの半導体層が、少なくともナノチューブ（NT）と有機半導体とを複合して形成した複合系半導体層を有し、複合系半導体層は、ナノチューブ間を相互に結合する結合部を設けて連結させたナノチューブを少なくとも含むように構成していることを要旨とする。

【0015】

これにより、半導体層を、高いキャリア移動度を有するナノチューブ間を相互に結合させて連結したナノチューブと有機半導体とを複合した複合系半導体層とすることにより、複合系半導体層内のナノチューブの分散密度を高めることができ、その接合点密度を高くでき、キャリア移動度を向上させることができるので、特性が高い薄膜トランジスタとすることができます。

【0016】

また、本発明の薄膜トランジスタにおけるナノチューブ間の結合部は、化学結合をしている部分であることを特徴とするものである。これにより、ナノチューブ間が互いに化学的に連結されることになるので、配置できるナノチューブの数を増加させることができ、接合点密度をさらに向上させることができ、従って、さらに特性を向上させることができ。また、ナノチューブを互いに化学的に連結させたことにより、その機械的強度を向上させることができる。

【0017】

また、本発明の薄膜トランジスタにおける複合系半導体層は、少なくとも、ナノチューブの結合部やその周囲を有機半導体の材料で被覆し複合した複合系半導体層であることを特徴とするものである。これにより、ナノチューブ間の多数の結合部や結合部の周囲を有機半導体で被覆することにより、ナノチューブを伝搬してきたキャリアは接合点の有機半導体を介してナノチューブ間を伝わることができる。従って、ナノチューブが有する高いキャリア移動度が化学結合により低下するのを補うことができるようになるので、高いキャリア移動度を維持し、特性が高い薄膜トランジスタとすることができます。

【0018】

また、本発明の薄膜トランジスタにおけるナノチューブは、カーボンナノチューブ（CNT）であることを特徴とするものである。これにより、高キャリア移動度を有するカーボンナノチューブを複合させることにより、有機半導体のみの場合に得られる低いキャリア移動度を所望の高いキャリア移動度へ改善でき、チャネルのキャリア移動度が高い複合系半導体層を有する薄膜トランジスタとすることができます。

【0019】

また、本発明の薄膜トランジスタにおける有機半導体の材料は、高分子系有機半導体材料であることを特徴とするものである。これにより、ナノチューブ自体やナノチューブ間の結合部などが強固な膜を形成する高分子系有機半導体で覆われることにより、不安定に配置されるナノチューブを強固に保持することになるので、機械的強度がさらに向上して信頼性もさらに向上する。また、その結合部や結合部の周囲において、それを覆う高分子系有機半導体部分をキャリアは伝搬するので、ナノチューブが有する高いキャリア移動度が共有結合などの化学結合により低下するのを補うことができ、高いキャリア移動度を維持した複合系半導体の薄膜トランジスタとすることができます。

【0020】

また、本発明の薄膜トランジスタの製造方法は、基板上に形成された薄膜トランジスタの製造方法であって、薄膜トランジスタの半導体層を形成する工程が、有機半導体の材料と、少なくともあらかじめ相互に結合して連結したナノチューブの材料とを複合して作製した複合系半導体材料を用意する第1の工程と、複合系半導体材料を使用して複合系半導体層を形成する第2の工程と、を含むことを特徴とするものである。また、望ましくは、ナノチューブ間の結合方法が化学結合によることを特徴とするものである。

【0021】

本発明の薄膜トランジスタの製造方法により、ナノ構造をしている多数本のナノチューブを分散させて、これを並列配列するという困難な工程が不要となる。また、あらかじめ相互に結合させて連結したキャリア移動度が高いナノチューブと有機半導体とを複合した複合系半導体層を形成したことにより、高い特性を有し、機械的強度や信頼性が向上した薄膜トランジスタの作製を容易にすることができる。また、ナノチューブ間を化学結合させて複合した複合系半導体層を形成したことにより、ナノチューブ数や電気的接合部の数を増加させた薄膜トランジスタの製造を容易にすることができる。

【0022】

また、本発明の薄膜トランジスタの製造方法は、基板上に形成された薄膜トランジスタの製造方法であって、薄膜トランジスタの半導体層を形成する工程が、有機半導体の材料の溶液中に、少なくともあらかじめ相互に結合して連結したナノチューブを浸漬した複合系半導体材料の溶液を用意する第1の工程と、複合系半導体材料の溶液を濃縮し析出する第2の工程と、を含むことを特徴とするものである。これにより、その複合系半導体材料の溶液を少なくとも基板上の所望の位置に付着させることで、ナノ構造をしている多数本のナノチューブを分散させて、これを並列配列するという困難な工程が不要となる。また、有機半導体を周囲に付着させた状態で、且つあらかじめ相互に結合させて連結したナノチューブを析出して配列させて複合系半導体層を形成することにより、機械的強度や信頼性が向上した薄膜トランジスタの製造をし易くすることができる。

【0023】

また、本発明の薄膜トランジスタの製造方法における第1の工程は、ナノチューブの結合部や結合部の周囲を有機半導体の材料で被覆する工程を含むことを特徴とするものである。これにより、少なくともナノチューブ間の結合部や結合部の周辺が、有機半導体で被覆されることにより、連結されたナノチューブは固定保持され、機械的強度や信頼性がさらに向上した薄膜トランジスタの製造をし易くすることができる。さらに、ナノチューブ自体が高分子系有機半導体材料で部分的にでも覆われると、機械的強度が向上される。

【0024】

また、本発明の薄膜トランジスタの製造方法におけるナノチューブは、カーボンナノチューブ(CNT)であることを特徴とするものである。これにより、高キャリア移動度を有するカーボンナノチューブを複合させることにより、キャリア移動度がさらに高い複合系半導体層の薄膜トランジスタを製造することができる。

【0025】

また、本発明の薄膜トランジスタの製造方法における有機半導体の材料は、高分子系有機半導体材料であることを特徴とするものである。これにより、ナノチューブ間の結合部や結合部の周辺などを、しなやかな膜を形成する高分子系有機半導体材料でその周囲を覆うことにより、結合部におけるキャリア移動度の低下を防ぎ、かつナノチューブを強固に保持することになるので、機械的強度や特性を向上させた薄膜トランジスタを容易に製造することができるようになる。さらに、ナノチューブ自体が高分子系有機半導体材料で部分的にでも覆われると、機械的強度が向上する。

【0026】

また、本発明の薄膜トランジスタを使用した電子機器は、薄膜トランジスタを使用した半導体回路装置を有する電子機器とするものである。これにより、薄膜トランジスタを画素のスイッチング素子や周辺の駆動回路として複数個配設するように構成したアクティブマトリックス型のディスプレイや、情報を記録するIC部と無線通信用のアンテナ部を有

する無線ICタグ（RFIDタグ）や、あるいは薄膜トランジスタを使用した半導体回路装置を設けた携帯機器、使い捨てデバイスなどの電子機器とすることができる。

【0027】

なお、以上に述べた各構成は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

【発明の効果】

【0028】

以上のように、本発明により、有機半導体系とナノチューブ系の薄膜トランジスタの性質を補うため、半導体層をあらかじめ、ナノチューブ間を相互に結合させて連結したナノチューブと有機半導体とを少なくとも含み複合して形成した複合系半導体層とすることで、ナノチューブの配置数を増やし、その接合点密度を高くすることができるので、素子の半導体層のキャリア移動度が向上し、特性が高い薄膜トランジスタとすることができます。

【0029】

ナノチューブ間を相互に化学的に結合させて連結したナノチューブと有機半導体とを複合させた複合系半導体層を形成したことにより、ナノ構造をしている多数本のナノチューブを分散させて、これを並列配列するという困難な工程が不要となり、高い特性を有し、機械的強度や信頼性が向上した薄膜トランジスタの作製をし易くすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

上述の如く、有機半導体薄膜トランジスタは、キャリア移動度が小さくトランジスタ特性が低いという問題があり、ナノチューブ型の薄膜トランジスタは、キャリア移動度が大きくトランジスタ特性を高くすることができるが、ナノチューブの分散密度を一定にしたり、さらに形状が微細なTFT構造において、ナノ構造の多数本のナノチューブを並列配列させて固定した上で製造することは困難であるという問題があった。

【0031】

本発明の薄膜トランジスタは、上記従来例の課題を解決することができるものである。

【0032】

以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。なお、以下で説明する図面において、図7を含めて、同一要素については同じ番号を付している。

【0033】

(実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1の薄膜トランジスタ(TFT)の構成を示す概念図である。図1において、薄膜トランジスタ1は、基板2の上にゲート電極5、ゲート絶縁層3、半導体層4が順次形成配置される。次に、半導体層4の上に、ゲート電極5を挟むように位置合わせしたソース電極6、ドレーン電極7とが形成配置されるように構成する。

【0034】

上記図1において、薄膜トランジスタ1は、例えば、ポリカーボネートなどのフレキシブルで曲げることが可能なプラスチック板からなる基板2上にゲート電極5を形成したボトムゲート型の薄膜トランジスタとしていて、ソース電極6、ドレーン電極7が半導体層4のトップに形成された構成としている。ゲート電極5は、酸化シリコンの無機酸化物などからなるゲート絶縁層3によって、半導体層4に電気的に生成されるチャネル8から分離される形で形成され、チャネル8に対してほぼ中央に位置付けられるように構成される。

【0035】

本実施の形態1では、図1における薄膜トランジスタ1の半導体層4として、ゲート絶縁層3の上に、キャリア移動度が高いナノチューブ間を相互に結合させて連結したナノチューブを少なくとも含むナノチューブと有機半導体との複合からなる複合系半導体層19が形成されて構成されている。

【0036】

さらに詳しくは、後述するように、複合系半導体層19は、キャリア移動度が高いカーボンナノチューブと有機半導体との複合からなる複合系半導体層19が形成されて構成されている。

ポンナノチューブ間を少なくともその端部を共有結合などによって相互に化学結合させて連結したナノチューブと、フルオレンービチオフェン共重合体などの高分子系有機半導体とを複合させて形成されている。そして、複合系半導体層19の上には、ソース電極6、ドレーン電極7が金(Au)を蒸着して形成されている。

【0037】

また、上記基板2としては、フレキシブルで曲げることが可能なプラスチック板や薄いポリイミドフィルムなどのしなやかな性質を有する樹脂フィルムなどの他に、薄いガラス基板等の基板が使用できる。これにより、プラスチックや樹脂フィルムを基板とした、しなやかなペーパーディスプレイあるいはシートディスプレイなどの用途を開くことができる。

【0038】

また、上記ゲート、ソース、ドレーンの各電極に使用できる物質は、電気伝導性を持つもので、基板や半導体と反応しないものならば使用可能である。上記の金以外に、ドープしたシリコンや、銀、白金、プラチナ、パラジウムなどの貴金属や、リチウム、セシウム、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の他に、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、モリブデン、タンタルなどの金属、また、それらの合金も使用できる。その他、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレンなどの導電性の有機物も使用できる。特に、ゲート電極は他の電極よりも電気抵抗が大きくても動作可能があるので、製造を容易にするためにソース電極、ドレーン電極とは異なる材料を使用することも可能である。これらの電極は、室温あるいは室温に近い温度で被着形成する室温プロセスが可能である。

【0039】

また、上記ゲート絶縁層3は、電気絶縁性を持つもので、基板や電極、半導体と反応しないものならば使用可能である。シリコン上に通常のシリコン酸化膜をゲート絶縁層として用いるのも可能であるし、さらに、酸化膜形成後に樹脂などの薄層を設けてもゲート絶縁層として機能する。また、ゲート絶縁層の形成方法としては、CVDや蒸着、スパッタリングなどで堆積したり、溶液で塗布、吹き付け、電解付着してもよい。また、薄膜トランジスタのゲート電圧を下げるために、誘電率の高い物質をゲート絶縁層として用いることも知られており、強誘電性化合物や強誘電体ではないが誘電率の大きな化合物を用いてもよい。さらに、無機物に限らず、ポリビニルフェノール系やポリフッ化ビニリデン系、ポリシアン化ビニリデン系などの誘電率の大きな有機物でもよい。

【0040】

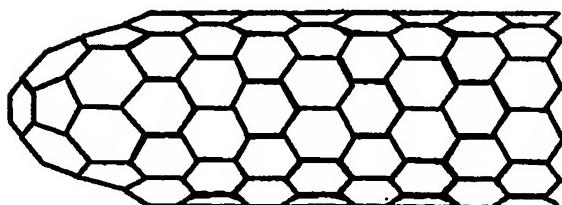
図2は、図1における本発明の実施の形態1である薄膜トランジスタの複合系半導体層の有機半導体とナノチューブとの関係を示す概念図である。図1で述べたように、複合系半導体層19の形成には、カーボンナノチューブ10のユニット間を結合部12により相互に結合させて連結したナノチューブを少なくとも含むナノチューブ材料と、有機半導体11の材料との複合からなる複合系半導体材料を使用する。

【0041】

例えば、以下に述べるように、カーボンナノチューブ10間を少なくともその端部で共有結合などによって化学結合させる方法により連結したナノチューブ材料をあらかじめ作成しておく。カーボンナノチューブユニットの典型的な例は(化1)の形で示される。

【0042】

【化1】

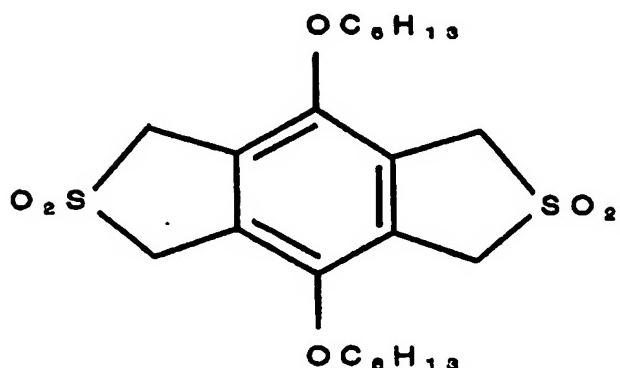


【0043】

(化1) に示す5員環と6員環で形成されたカーボンナノチューブ先端の端同士を化学結合させるために、(化2) に示すビスヘキシルオキシ基で置換したビススルホンを準備する。

【0044】

【化2】

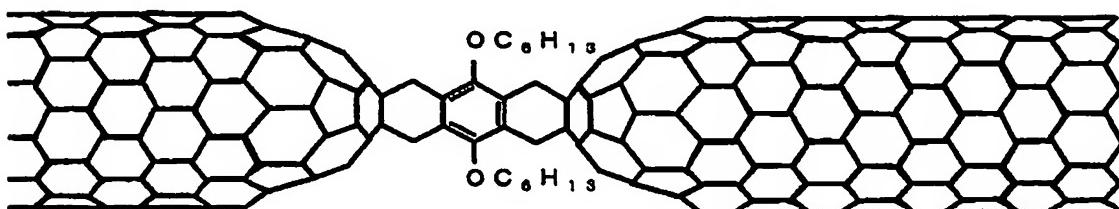


【0045】

この(化2)に示す化合物を、(化1)のナノチューブ等モル量と1, 2, 4-トリクロロベンゼン溶媒で環流し、反応させる。約20時間の反応後に、カーボンナノチューブ間が連結された(化3)に示す混合物が形成される。

【0046】

【化3】



【0047】

(化3)に示すように、カーボンナノチューブは、ビス- α -キノジメタン基によってその端部が化学結合されて連結する。このようにして、カーボンナノチューブ10間を共有結合で連結させたナノチューブ材料を作成する。

【0048】

本実施の形態1においては、上記のような合成方法で、形状がナノ構造で長さ0.2~3μm、直径約1.5nm(1.4nm以上)からなるカーボンナノチューブ10同士が、少なくともその端部で共有結合による結合部12のスペーサで連結される。

【0049】

図2の複合系半導体層19において、少なくとも上記の合成方法で連結させたカーボンナノチューブ10の周囲や、その結合部12や結合部12の周囲13が、非晶質で機械的に強度が高いフルオレン- β -チオフェン共重合体の高分子系の有機半導体11の材料で被覆される。すなわち、図2において、複合系半導体層19は、ナノ構造からなる互いに連結したカーボンナノチューブ10が有機半導体11の中に分散されていて、その周囲に高分子系有機半導体材料が被覆されて充填された複合構成となっており、カーボンナノチューブ10やその結合部12および結合部12の周囲13は、非晶質で機械的に強度が高い高分子系有機半導体材料からなる有機半導体11で被覆されている。その結果、多数の連結したカーボンナノチューブ10の間にしなやかな材料である高分子系有機半導体材料が、良好に充填され、全体をしなやかに保持することができる。

【0050】

このように、図2において、カーボンナノチューブ10およびカーボンナノチューブ10間の結合部12および結合部12の周囲13が、有機半導体11で被覆される。これにより、カーボンナノチューブ10を伝搬してきたキャリアは、カーボンナノチューブ10間の結合部12の周囲13における高分子系有機半導体からなる有機半導体11を介して、カーボンナノチューブ10間を伝わることができる。従って、複合系半導体層19によって、カーボンナノチューブ10が有する高いキャリア移動度が結合部12における化学結合において低下するのを補うことができ、高いキャリア移動度で特性が高い薄膜トランジスタとすることができる。図1において、半導体層4として、連結させたカーボンナノチューブと高分子系有機半導体とを複合した複合系半導体層19とすることにより、薄膜トランジスタ1のチャネル8のキャリア移動度は、 $210 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値を得て、従来の有機半導体TFTより大幅に改善された。

【0051】

上記により、半導体層を、キャリア移動度が高いナノチューブ同士を近接して相互に結合させて連結したナノチューブと有機半導体とを複合して形成した複合系半導体層とし、複合系半導体層内のナノチューブの配置数あるいは充填密度をさらに高めることができ、ナノチューブ間の電気的な接合点密度をさらに高くでき、キャリア移動度をさらに向上させることができる。これにより、低いキャリア移動度の有機半導体による半導体層や、ナノチューブ間を結合せずに混合分散した半導体層を有する薄膜トランジスタよりも、特性が高い薄膜トランジスタとすることができる。また、ナノチューブは互いに化学的に連結させたことにより、薄膜トランジスタの半導体層の機械的強度が向上する。

【0052】

また、半導体層として、高キャリア移動度を有する連結させたカーボンナノチューブを有機半導体と複合させることで、有機半導体のみの場合における低いキャリア移動度を、所望の高いキャリア移動度へ改善することができ、キャリア移動度が高い複合系半導体層を有する薄膜トランジスタとすることができる。また、カーボンナノチューブおよびカーボンナノチューブ間の結合部の少なくとも周囲を、有機半導体で覆うことにより、望ましくは高分子系有機半導体材料で覆うことにより、カーボンナノチューブ間の結合部や結合部の周辺などが強固な膜を形成する高分子系有機半導体で覆われることになるので、カーボンナノチューブは強固に配置保持され、薄膜トランジスタの機械的強度がさらに向上し、信頼性がさらに向上する。また、カーボンナノチューブ間の結合部や結合部周辺に被覆された高分子系有機半導体をキャリアは伝搬するので、カーボンナノチューブが有する高いキャリア移動度が化学結合により低下することを補うことができ、高いキャリア移動度を維持した複合系半導体の薄膜トランジスタとすることができる。

【0053】

また、薄膜トランジスタのオフ時において、ナノチューブ個々はその周囲に有機半導体が被覆されていて直接接触することができないので、複合系半導体層の薄膜トランジスタのオフ特性は良好となる。

【0054】

微視的にはナノチューブ個々の接合点に存在する有機半導体がスイッチ部となるので、作製に困難である極端な微細パターンを基板上に形成しなくてもよくなるために製造し易く、かつ特性バラツキの少ない薄膜トランジスタとすることができます。

【0055】

また、本実施の形態1における薄膜トランジスタは、薄膜トランジスタの複合系半導体層を形成する工程が、第1の工程で、少なくともあらかじめ相互に結合して連結したナノチューブの材料と、有機半導体の材料とを複合して作製した複合系半導体材料を用意し、第2の工程で、複合系半導体材料を使用して複合系半導体層を形成することを含む工程により製作する。

【0056】

具体的には、あらかじめキャリア移動度が高いカーボンナノチューブ間を共有結合などにより化学結合させることによって結合させて連結したナノチューブ材料と、フルオレン

一ビチオフェン共重合体などの高分子系有機半導体材料とを複合して作成した複合系半導体材料を用意する。カーボンナノチューブ間を化学結合させる方法は、(化3)で記した合成方法と同じである。上記の複合系半導体材料を使用して、ゲート絶縁層3の上に複合系半導体層19を形成することにより薄膜トランジスタを製作する。これらの工程の途中で、上記工程が円滑に進むように、また特性の向上に必要ならば他の工程や材料を加えてよい。

【0057】

また、本実施の形態1の薄膜トランジスタの上記製造方法により、ナノ構造をしている多数本のナノチューブを分散させて、これを並列配列するという困難な工程が不要となる。相互に連結させたキャリア移動度が高いナノチューブを有機半導体中に複合化させた複合系半導体層を形成することにより、高い特性を有し、機械的強度や信頼性を向上させた薄膜トランジスタの製作を容易にことができる。

【0058】

また、ナノチューブを互いに共有結合などによって化学結合させることにより、有機半導体と複合させた複合系半導体層を形成し易くでき、薄膜トランジスタを製造し易くできる。

【0059】

また、ナノチューブの結合部や結合部の周囲を有機半導体の材料で被覆する工程により、ナノチューブ間の結合部が有機半導体で被覆され、連結されたナノチューブは有機半導体と一緒に固定されるので、薄膜トランジスタが製造し易くなる。また、ナノチューブ間の結合部や結合部周囲などをしなやかな膜を形成する高分子系有機半導体で覆うことにより、連結したナノチューブを充填率よく保持し、かつ結合部においてキャリアを伝搬させることになるので、機械的強度や特性を向上させた複合系半導体の薄膜トランジスタをさらに容易に製造することができる。

【0060】

なお、第1の工程が、有機半導体材料の溶液中に上記あらかじめ連結させたナノチューブを浸漬して濾過し、これを繰り返すことにより複合系半導体材料を用意する工程としてもよい。これにより、第1の工程において、例えば、高分子系有機半導体共重合体からなる有機半導体材料の溶液にあらかじめ連結させたナノチューブを浸漬してフィルターによる濾過を繰り返すことにより、余分な溶液をおおよそ取り除き、連結させたナノチューブや結合部の周囲に有機半導体材料がさらに良好に被覆された複合系半導体材料を用意でき、薄膜トランジスタの作製をし易くすることができる。

【0061】

また、上記第1の工程とは別の工程として、例えば、高分子系有機半導体共重合体などからなる有機半導体材料の溶液中に上記あらかじめ連結させたナノチューブを分散させ、噴霧して乾燥させて複合系半導体材料を用意する工程を含むようにしてもよい。また、上記第1の工程とは別の工程として、例えば、高分子系有機半導体共重合体からなる有機半導体の高濃度溶液中に多量の上記あらかじめ連結させたナノチューブを投入して練合した複合系半導体ペーストを用意し、第2の工程が、その複合系半導体材料を塗布あるいは印刷し、それを乾燥させて複合系半導体層を形成する工程を含むようにしてもよい。

【0062】

また、複合系半導体材料を用意する別の手段である第1の工程が、有機半導体材料の溶液中に上記あらかじめ連結させたナノチューブを分散させた複合系半導体材料の溶液を用意する工程を含み、第2の工程が複合系半導体材料の溶液を噴霧して乾燥させる工程を含むように形成してもよい。

【0063】

なお、前記したような本願発明の構成により、半導体層が、有機半導体とナノチューブ(NT)とを混合して複合化して形成した複合系半導体層であるように構成され、複合系半導体層内のナノチューブは混合分散されたものとなっているような場合と比べ、カーボンナノチューブの配置数を増やし、ナノチューブ間における電気的な接合点の密度を高く

し、より特性が高い薄膜トランジスタを実現できる。

【0064】

(実施の形態2)

図3は、本発明の実施の形態2の薄膜トランジスタの構成を示す概念図である。図3において、図1と異なる点は、薄膜トランジスタ15は、ソース電極6、ドレーン電極7をゲート絶縁層3の上に形成、つまり、半導体層4である複合系半導体層16のボトムに形成した構成としたことである。この時の電極、ゲート絶縁層材料は実施の形態1と同じでよい。また、複合系半導体層16は、後述の如く、複数本連結させたナノチューブを複合することにより形成したものである。

【0065】

図3における複合系半導体層16を作成する方法は、まず第1の工程として、上記高分子系有機半導体材料の溶液中に上記複数本連結させたカーボンナノチューブを浸漬して得られる複合系半導体材料の溶液を用意し、第2の工程として、その複合系半導体材料の溶液をゲート絶縁層3の上に塗布あるいはインクジェット法などによる吹き付けをして濃縮または乾燥させ、その後、高分子系有機半導体材料で被覆された連結したカーボンナノチューブを析出するなどの工程により、ゲート絶縁層3の上に複合系半導体層16を形成することで薄膜トランジスタ15を構成する。

【0066】

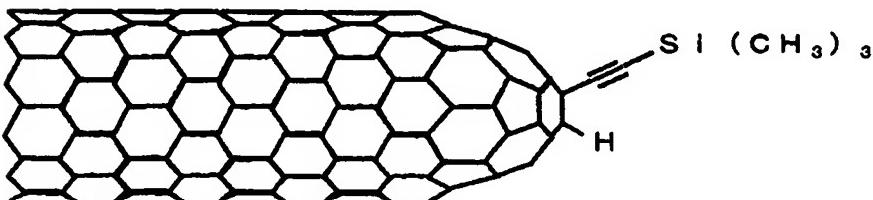
図4は、図3における本発明の実施の形態2である薄膜トランジスタの複合系半導体層の有機半導体とナノチューブとの関係を示す概念図である。半導体層4である複合系半導体層16として、ゲート絶縁層3(図示省略)の上に、フルオレンービチオフェン共重合体の高分子系有機半導体材料からなる有機半導体11と、以下に述べる合成法で作成した、複数本のカーボンナノチューブ10が連結したナノチューブ材料との複合からなる複合系半導体材料を使用する。カーボンナノチューブ10間を少なくともその端部で化学結合させて複数本連結したナノチューブ材料の合成方法は以下の通りである。

【0067】

(化4)に示すカーボンナノチューブの(トリメチルシリル)エチニル誘導体を、THF中で、フッ化物イオンにより脱シリル化し、(化5)のナノチューブ誘導体分散液を形成する。反応が進んで、(化5)に示すナノチューブのアルキル誘導体化合物が十分形成されたら、トリフルオロ酢酸で反応を止める。

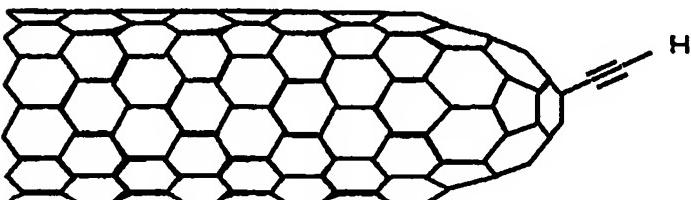
【0068】

【化4】



【0069】

【化5】

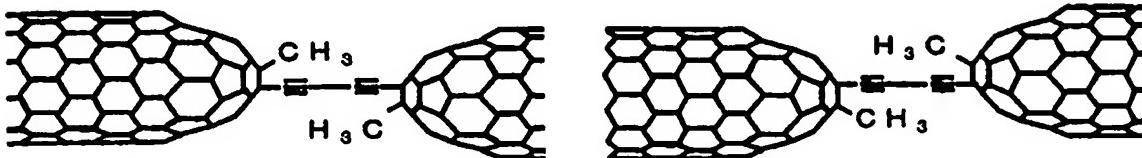


【0070】

そして、形成された(化5)の化合物を、室温空気中、クロロベンゼンの中で、CuC

1とTMEDAにより6時間、酸化カップリングすることにより、(化6)に示すカーボンナノチューブが複数本連結した化合物が合成される。

**【0071】
【化6】**



【0072】

図4における本実施の形態2では、長さ0.2~3μm、直径約1.5nm(1.4nm以上)のナノ構造からなるカーボンナノチューブ10を、上記に述べた合成方法によって、2~4本のカーボンナノチューブを共有結合によって連結させたカーボンナノチューブとし、連結させたカーボンナノチューブと高分子系有機半導体材料とからなる有機半導体11との複合からなる複合系半導体層16を形成した。本実施の形態2のように、高キャリア移動度を有するカーボンナノチューブ10を複数本連結させたカーボンナノチューブと有機半導体11とを複合させることで、カーボンナノチューブ10の数や結合部12が結合しない時と比較して増加する。従って、有機半導体11を介してキャリアが移動できる電気的な接合点が増加することになり、より高いキャリア移動度を有する複合系半導体層16とすることができる。

【0073】

図3、図4で、約0.003~0.02cm²/Vsの低いキャリア移動度を有するチオフェン高分子系の有機半導体11と、約1000~1500cm²/Vsの高いキャリア移動度を有するカーボンナノチューブ10を複数本連結させたカーボンナノチューブを複合させた複合系半導体層16を形成した。図3の複合系半導体層16を用いて形成した薄膜トランジスタ15のチャネル8のキャリア移動度は、240cm²/Vsの値を示し、高いキャリア移動度を有する優れた特性の薄膜トランジスタとすることことができた。

【0074】

上記により、ソース電極およびドレーン電極がゲート絶縁層の上に直接形成された薄膜トランジスタにおいて、複数本連結させたナノチューブを有機半導体と複合させてキャリア移動度を向上させた複合系半導体層自体が微細なチャネル形状を持つことになるので、より高特性の薄膜トランジスタを作成することができる。

【0075】

また、第1の工程において、機械的強度が高い高分子系有機半導体膜がナノ構造からなるカーボンナノチューブを複数本連結させたカーボンナノチューブの周囲表面に被覆形成される。第2の工程において、作製された複合系半導体材料溶液を濃縮して析出させながら、高分子系有機半導体膜で被覆された複数本連結させたカーボンナノチューブが積み重ねられることにより、複合系半導体層が形成される。高分子系有機半導体はしなやかな膜材料であるので、連結させたカーボンナノチューブを充填率よく保持し、かつ結合部においてキャリアを伝搬させるので、機械的強度や特性を向上させた複合系半導体の薄膜トランジスタをさらに容易に製造することができる。また、複合系半導体材料を用意する別の手段である第1の工程が、有機半導体材料の溶液中に上記連結させたカーボンナノチューブを分散した複合系半導体材料の溶液を用意する工程を含み、第2の工程が複合系半導体材料の溶液を噴霧して乾燥させる工程を含むように形成してもよい。

【0076】

また、上記により、薄膜トランジスタのオン時においては、複合系半導体層における電流はナノチューブの中を大部分が流れ、近接した短距離間で結合させて連結したナノチューブ間においては、周囲に被覆された高分子系有機半導体の中を電流が流れる。また、結合させて連結したナノチューブを用いることで、連結しない場合よりも、複合系半導体層

内でナノチューブ同士が近接する頻度が向上する。従って、高分子系有機半導体単体のみの場合や、高分子系有機半導体中に連結されないナノチューブが分散された場合の複合系半導体層による薄膜トランジスタよりも、キャリア移動度やオン特性をさらに改善した薄膜トランジスタとすることができます。

【0077】

また、連結させたナノチューブとその周囲に被覆形成された高分子系有機半導体とが複合された半導体層となっているので、薄膜トランジスタのオフ時においては、ナノチューブのみの薄膜トランジスタのオフ特性よりも良好となる。

【0078】

上記により、ナノチューブ間を結合させる方法として、共有結合による合成方法の一例を用いて説明したが、他の合成方法を使用しても同様に実施可能である。

【0079】

また、複合系半導体層は、連結させたナノチューブを少なくとも含むものであり、連結させたナノチューブの量はナノチューブ全体量の20～100%でよい。望ましくはナノチューブ全体量の50～100%が好ましく、連結させたナノチューブが多く含まれるほど、複合系半導体層中のナノチューブの接合点密度が増加することになるので、特性がさらに高い薄膜トランジスタとすることができます。

【0080】

また、使用するナノチューブは、長さ0.2～3μm、直径nm1以上、好ましくは1.4nm以上の形状範囲のものを使用することができるが、この範囲に限定されるものではない。また、上記ナノチューブにおいて、金属性と半導体性を含む混合系あるいは金属性を含まない半導体性のナノチューブを使用することができるが、半導体性のものが多い方が好ましい。さらに好ましくは、すべて半導体性であるのが良い。

【0081】

また、ナノチューブは、上記においてカーボンナノチューブを使用するとして説明したが、将来において、炭素以外の材料からなるナノチューブも使用できる可能性がある。

【0082】

また、上記実施の形態2の薄膜トランジスタは、ゲート絶縁層と、ゲート絶縁層と接触して設けた半導体層と、ゲート絶縁層と接触するが半導体層とは接触しないゲート電極と、半導体層の少なくとも一方の側に接触してゲート電極を挟むように位置合わせして設けたソース電極、ドレーン電極とを含む薄膜トランジスタであって、半導体層が、有機半導体と連結させたナノチューブを複合して形成した複合系半導体層であるように構成し、ゲート電極を基板上に設けたボトムゲート型の薄膜トランジスタで説明したが、ゲート電極を基板とは反対側のゲート絶縁層上に設けたトップゲート型の薄膜トランジスタとして構成しても、同様に実施可能である。さらに、本発明は、複合系半導体層に特徴があり、電極配置について左右されるものでない。例えば、複合系半導体層をソース電極とドレーン電極の間に挟んだ縦型構造など、また、ゲート電極を樹形あるいは網形として複合系半導体層内に配置した構造などにも適用可能であるし、他の電極配置でも可能である。

【0083】

また、上記薄膜トランジスタを含んだ半導体回路装置や、その半導体回路装置を使用した携帯機器や使い捨て機器あるいはその他の電子機器などに適用することもできる。

【0084】

(実施の形態3)

図5は、本発明の実施の形態1、2である薄膜トランジスタを含む半導体回路装置を利用した一例であるディスプレイの構成を示す概念図である。図5に示すように、複合系半導体層を半導体層として有する図1の薄膜トランジスタ1(図示省略)が、少なくとも画素のスイッチング素子(図示省略)として複数個配設されて、アクティブラミトリックス型のディスプレイ21が構成される。これにより、プラスチック基板22などの上に、マトリックスに配置した複数本の電極23、24の各交差点25に配置された上記薄膜トランジスタ(図示省略)からなるスイッチング素子(図示省略)により、情報信号を良好な特

性でON/OFFさせることができ、リライタブル可能なペーパーライク電子ディスプレいやシートディスプレイとすることができる。また、上記薄膜トランジスタ（図示省略）を、これを含む半導体回路装置として、ディスプレイの周辺の駆動回路26a、26bや制御回路27などに使用することにより、ディスプレイパネル28と上記回路を一体で形成することにより、ナノチューブのみの半導体層を用いた場合より、機械的強度や信頼性が向上したしなやかなリライタブル可能なペーパーライク電子ディスプレいやシートディスプレイとすることができる。

【0085】

アクティブマトリックス型のディスプレイパネルとして、ペーパーライクあるいはシート状のディスプレイパネルとして、液晶表示方式、電気泳動表示方式、有機EL方式、エレクトロクロミック表示方式（ECD）、電解析出方式、電子粉流体方式や干渉型変調（MEMS）方式などによるディスプレイパネル方式を使うことができる。

【0086】

また、情報を記録するICと無線通信用のアンテナで構成する装置である無線ICタグ（RFIDタグ）などのIC部の駆動回路や制御回路あるいは記憶回路に、上記薄膜トランジスタを一体で形成して適用することも可能である。これにより、シリコンチップで構成された従来の無線ICタグより、安価な無線ICタグを構成することができ、使い捨て装置などに適用可能となる。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明は、種々の電子機器に応用でき、スイッチング素子や駆動回路や制御回路などを使用したペーパーライクあるいはシート状などのディスプレイや、半導体回路装置を使用した携帯機器や、無線ICタグなどの使い捨て機器あるいは他の電子機器や、その他の産業分野に利用することができ、その産業上の利用可能性は非常に広く且つ大きい。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】本発明の実施の形態1の薄膜トランジスタの構成を示す概念図

【図2】図1における本発明の実施の形態1である薄膜トランジスタの複合系半導体層の有機半導体とナノチューブとの関係を示す概念図

【図3】本発明の実施の形態2の薄膜トランジスタの構成を示す概念図

【図4】図3における本発明の実施の形態2である薄膜トランジスタの複合系半導体層の有機半導体とナノチューブとの関係を示す概念図

【図5】本発明の実施の形態1、2である薄膜トランジスタを含む半導体回路装置を利用した一例であるディスプレイの構成を示す概念図

【図6】従来例のカーボンナノチューブを使用した薄膜トランジスタの構成を示す概念図

【符号の説明】

【0089】

1, 15 薄膜トランジスタ

2 基板

3 ゲート絶縁層

4 半導体層

5 ゲート電極

6 ソース電極

7 ドレーン電極

8 チャネル

9, 16, 19 複合系半導体層

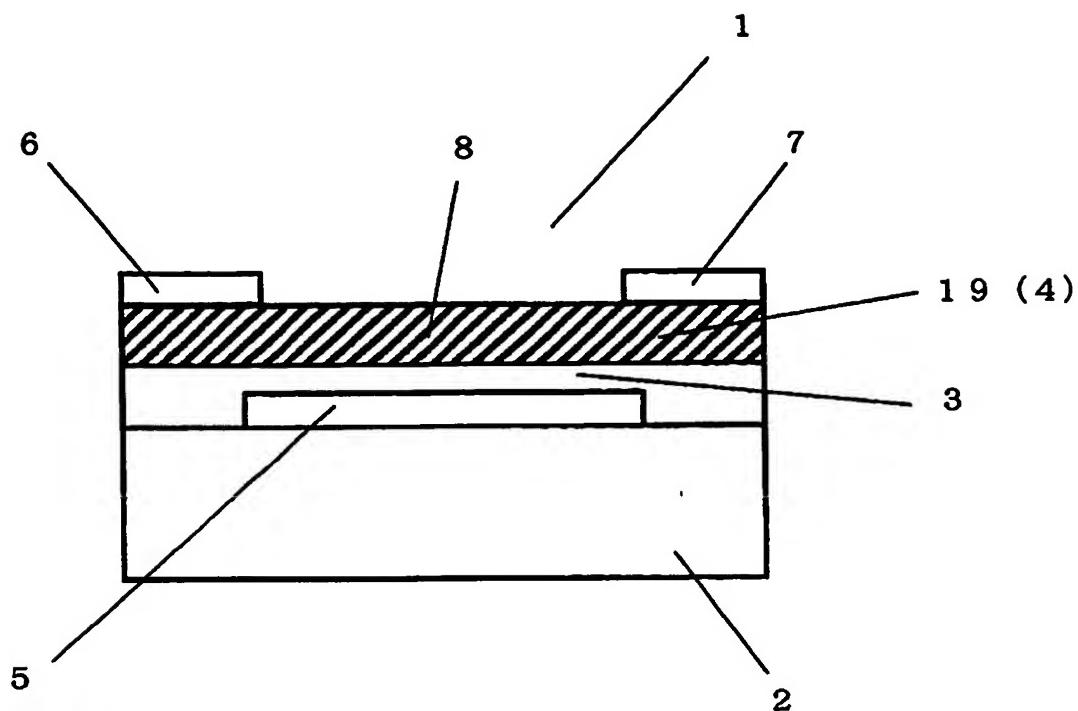
10 カーボンナノチューブ

11 有機半導体

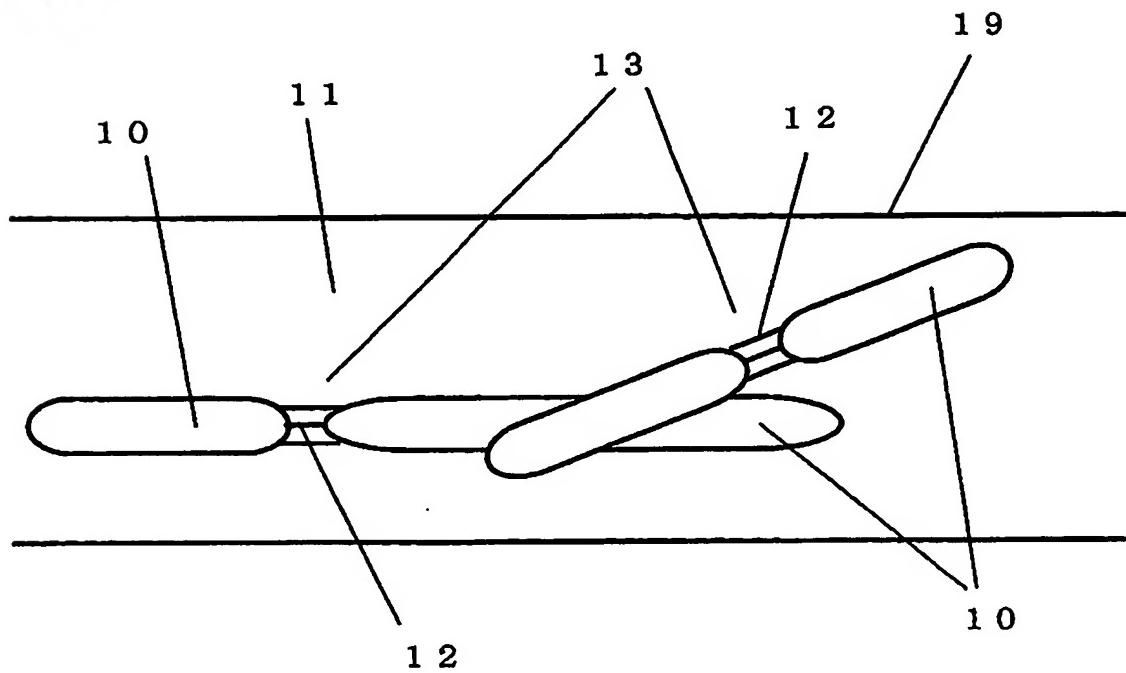
12 結合部

- 13 結合部12の周囲
- 21 ディスプレイ
- 22 プラスチック基板
- 23, 24 電極
- 25 交差点
- 26a, 26b 駆動回路
- 27 制御回路
- 28 ディスプレイパネル
- 60 薄膜トランジスタ
- 61 基板
- 62 ゲート絶縁層
- 63 半導体層
- 64 ソース電極
- 65 ドレーン電極
- 66, 67 コンタクト部

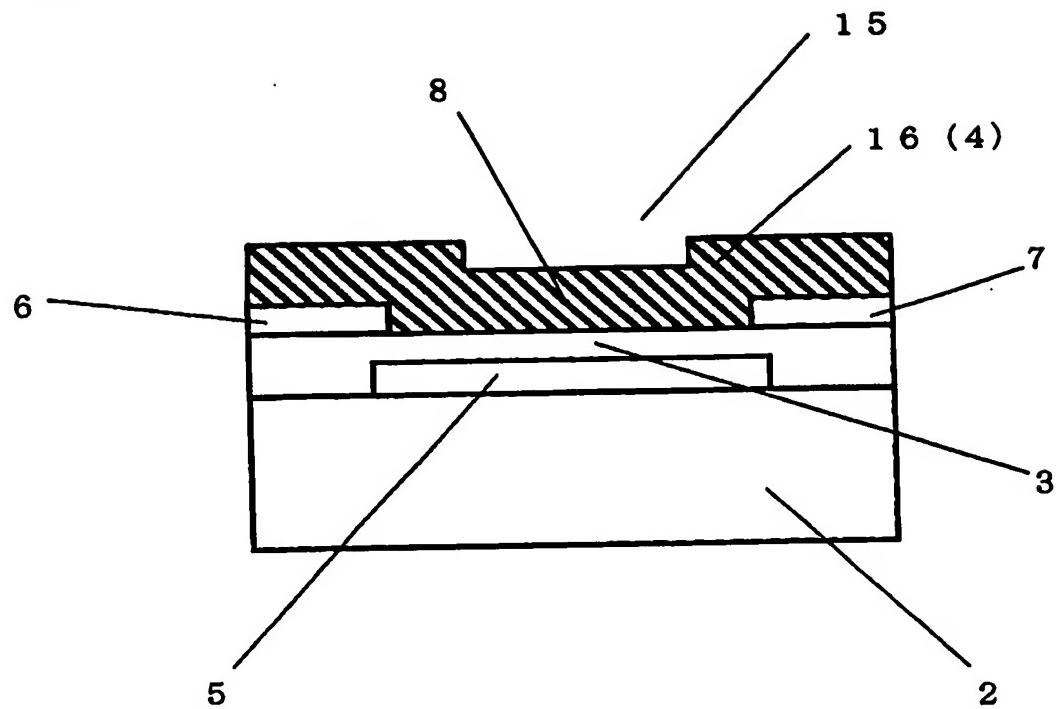
【書類名】 図面
【図1】



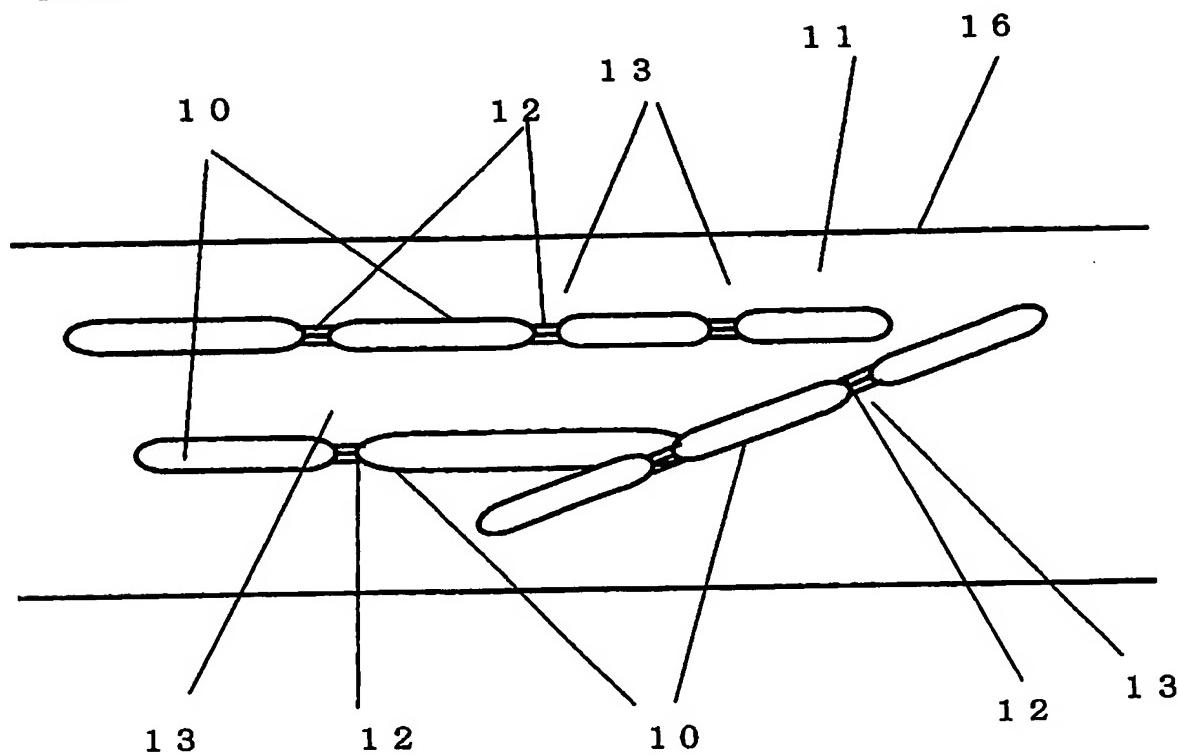
【図2】



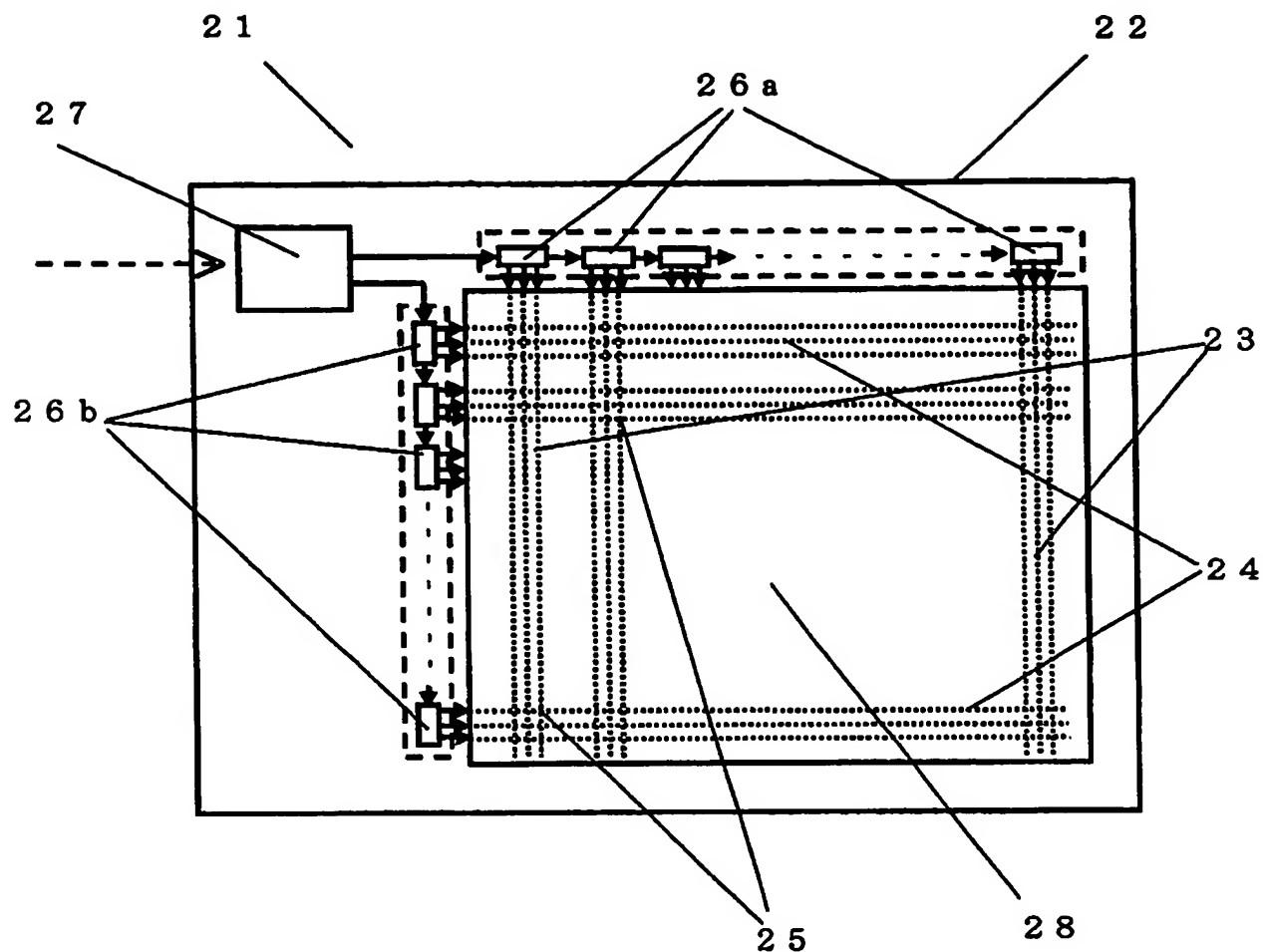
【図3】



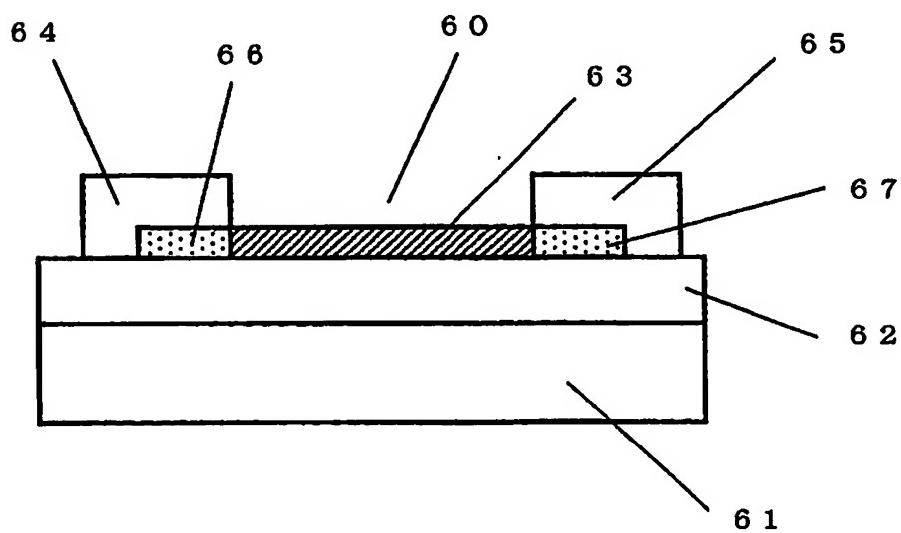
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】有機半導体系とナノチューブ系の薄膜トランジスタの性質を補うため、半導体層を、ナノチューブ間を相互に結合させたナノチューブと有機半導体とを複合して形成した複合系半導体層とし、ナノチューブの分散密度やその接合点密度を高くして、特性や信頼性が高く製造が容易な薄膜トランジスタを提供することを目的とする。

【解決手段】基板2上にゲート電極5、ゲート絶縁層3と、ゲート絶縁層3の上に半導体層4を順次設け、半導体層4の上にゲート電極5を挟むようにしてソース電極6、ドレン電極7を設けた薄膜トランジスタ1で、半導体層4として、有機半導体と、キャリア移動度が高いナノチューブ間を相互に結合させて連結させたナノチューブを少なくとも含むナノチューブとの複合からなる複合系半導体層19を形成する。

【選択図】図1

特願 2003-318010

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏名 松下電器産業株式会社